

1) Family number: 12938179 (FR2735361 A1)

© PatBase

Title: Dispersion used to protect skin or hair esp. against UV light

Abstract:

membrane enclosing a lip phase, with the pigment encapsulated inside the bubbles.
Source: FR2735361A1 A dispersion contains (i) metal oxide pigment(s) and (ii) bubbles formed by a lipid

International class (IPC 8): A61K8/14 A61K8/29 A61Q17/04 (Advanced/Invention);

International class (IPC 1-7): A61K7/021 A61K7/40 A61K9/127

European class: A61K8/14 A61K8/29 A61Q17/04 K61K201/021

Family:

Publication number	Publication date	Application number	Application date
FR2735361 A1	19961220	FR19950007001	19950613
FR2735361 B1	19970711	FR19950007001	19950613
FR19950007001	19950613		

Priority:

Cited documents: FR2633515, EP0641557,

Assignee(s): (std): OREAL

Assignee(s): L'OREAL ; L'OREAL

Inventor(s): (std): ASCIONE JEAN MARC ; ALLARD DELPHINE



(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 INSTITUT NATIONAL
 PARIS
 (à utiliser que pour les
 commandes de reproduction)
 (21) N° de publication :
 (21) N° d'enregistrement national : 95 07001
 (51) Int. Cl. : A 61 K 7/021, 7/40, 9/127

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(22) Date de dépôt : 13.06.95.
 (30) Priorité :
 (71) Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —
 FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
 demande : 20.12.96 Bulletin 96/51.
 (56) Liste des documents cités dans le rapport de
 recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
 présent fascicule.
 (60) Références à d'autres documents nationaux
 apparentées :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : L'OREAL

(72) Inventeur(s) : ALLARD DELPHINE et ASCIONE
 JEAN MARC.

(54) COMPOSITIONS CONTENANT DES VESICULES LIPIDIQUES REMPLISSANT DES NANOPIGMENTS.

(57) La présente invention concerne une composition pho-
 costable contenant des pigments, utilisable notamment en
 cosmétique ou en dermatologie. Plus précisément, l'inven-
 tion concerne une composition comprenant des pigments
 d'au moins un oxyde métallique et une dispersion de vési-
 cules formées d'une membrane lipidique entourant une
 phase liquide, ces pigments étant encapsulés à l'intérieur
 des vésicules.
 L'invention concerne également un procédé de prépara-
 tion des compositions pigmentées photostables et leur
 application au traitement de la peau et des cheveux.

COMPOSITIONS CONTENANT DES VESICULES LIPIDIQUES RENFERMANT DES NANOPIGMENTS

- 5 La présente invention concerne une composition photostable contenant des pigments, utilisable notamment en cosmétique ou en dermatologie. Plus précisément, l'invention concerne une composition comprenant une phase dispersée de vésicules formées d'une membrane lipidique entourant une phase liquide et des pigments d'au moins un oxyde métallique encapsulés à l'intérieur de ces vésicules.
- 10 L'invention concerne également un procédé de préparation de ces compositions pigmentées photostables et leur application au traitement de la peau et des cheveux.
- 15 Les pigments, et plus particulièrement les nanopigments d'oxydes métalliques sont de plus en plus utilisés dans les produits solaires et les produits de jour, notamment de maquillage, compte tenu de leurs propriétés de diffusion et de réflexion des rayonnements UV qui leur confèrent un grand intérêt en terme de photoprotection : utilisés seuls, ils permettent d'obtenir une bonne protection contre les rayons UV ; associés à des filtres organiques, ils permettent de réaliser des produits hautement photoprotecteurs.
- 20 Cependant, certains de ces pigments d'oxydes métalliques, comme par exemple les oxydes de titane, de fer, de zinc ou encore de cérium, présentent une photoractivité dont les conséquences sont souvent dommageables pour la qualité du produit.
- 25 En particulier, les oxydes de zinc et de titane subissent une photooxydation et peuvent réagir avec d'autres produits de la composition les contenant, ou encore avec les lipides de la peau, provoquant une dégradation de ces derniers. Il en résulte une inefficacité de la composition et/ou une détérioration du tissu cutané.
- 30 En outre, on observe une instabilité à la lumière des compositions comprenant des pigments d'oxydes de titane. Cette instabilité se traduit, lors du stockage en coloration bleue. Cette photocoloration, connue sous le nom de photoblanchissement, n'affecte véritablement que les couches extérieures des produits mais n'est évidemment pas souhaitable d'un point de vue esthétique.
- 40 Face à ces désagréments, sont apparus sur le marché des pigments traités en surface en vue de limiter ce phénomène de photoractivité. De nombreuses publications ont également cherché à résoudre ce problème : ainsi, le brevet BOOTS EP-B-0 461 130 protège des particules de TiO_2 traitées par des anions phosphate. De même, il est connu en cosmétique d'utiliser des pigments de TiO_2 traités en surface par de la silice ou de l'alumine. Cependant, ce traitement est coûteux et difficile à mettre en oeuvre.
- 45

5 Enfin, s'il est vrai que ces traitements de surface permettent de réduire la photoinstabilité des pigments d'oxydes métalliques, et en particulier le photoblanchissement des formules contenant des pigments d'oxydes métalliques, il s'avère donc utile de proposer des solutions plus simples et plus efficaces que celles proposées par l'état de la technique et pouvant s'appliquer à tous les oxydes métalliques photoréactifs.

10 La Demanderesse a trouvé de façon surprenante que l'introduction des pigments d'oxydes métalliques à l'intérieur même de vésicules lipidiques, et de préférence au sein de globules huileux enrobés d'une phase cristalline liquide lamellaire, diminuait très nettement le phénomène de photoréaction de ces pigments.

15 Cette découverte est à la base de l'invention.

20 La présente invention a donc pour objet une composition comprenant des pigments d'au moins un oxyde métallique et une dispersion de vésicules formées d'une membrane lipidique entourant une phase liquide, caractérisée par le fait que ces pigments sont encapsulés à l'intérieur desdites vésicules.

25 La composition conforme à l'invention présente l'avantage d'être beaucoup plus stable à la lumière que les compositions de l'art antérieur. Dans le cas particulier des compositions contenant des pigments d'oxydes de titane, le photoblanchissement observé lors d'une exposition des compositions à la lumière en l'absence d'oxygène est très faible, voire nul.

30 La composition selon l'invention présente de plus un excellent pouvoir photoprotecteur.

35 L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une dispersion aqueuse de vésicules lipidiques photostable, comprenant des pigments d'oxydes métalliques, caractérisé par le fait qu'on forme les vésicules en présence des pigments.

40 Ainsi, et conformément à la présente invention, il est maintenant possible de préparer des dispersions photostables contenant des pigments d'oxydes métalliques photoréactifs.

45 Un autre objet de l'invention est l'utilisation des compositions conformes à l'invention comme, ou pour la fabrication de, compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux.

50 Un autre objet de l'invention est un procédé de protection des pigments contre l'exposition à la lumière consistant à encapsuler ces pigments à l'intérieur de vésicules formées d'une membrane lipidique entourant une phase liquide.

5 Les vésicules lipidiques de l'invention comportent une membrane mono- ou plurilamellaire de lipides ioniques ou non ioniques pouvant renfermer une phase aqueuse (vésicules lipidiques à cœur aqueux) ou une phase huileuse (vésicules lipidiques à cœur huileux). Les vésicules lipidiques à cœur aqueux sont connues sous le nom de liposomes.

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

10 La composition selon l'invention est du type émulsion, notamment huile dans eau (H/E), contenant des vésicules lipidiques, de préférence à cœur huileux. De préférence, ces vésicules lipidiques à cœur huileux sont des globules huileux pourvus d'un entourage cristallin liquide lamellaire. En particulier, ces vésicules sont du type de celles décrites dans la demande de brevet européen EP-A-0 641 557.

15 Ainsi, et selon premier un mode préféré de réalisation de l'invention, chaque globule huileux est unitairement enrobé d'une couche monolamellaire ou oligolamellaire obtenue à partir d'au moins un agent tensio-actif lipophile, d'au moins un agent tensio-actif hydrophile et d'au moins un acide gras, et la phase aqueuse de l'émulsion selon l'invention contient à l'état dissous un agent basique.

L'agent tensio-actif lipophile peut être choisi dans le groupe comprenant le distéarate de saccharose, le tétrastéarate de diglycéryle, le tétrastéarate de tétrastéarate de décaglycéryle, le monostéarate de diglycéryle, le monostéarate de sorbitane, le tristéarate de sorbitane, le monostéarate de diéthylène glycol, le stéarol, le tétrastéarate de pentaérythritol. De préférence, l'agent tensio-actif lipophile est le distéarate de saccharose.

L'agent tensio-actif lipophile présente de préférence un HLB (balance hydrophile-lipophile) allant de 2 à 5.

35 L'agent tensio-actif hydrophile peut être choisi dans le groupe comprenant le monostéarate de sorbitane polyoxyéthylène 4 OE, le monostéarate polyoxyéthylène 8 OE, le monostéarate polyoxyéthylène 10 OE, le distéarate polyoxyéthylène 12 OE, le distéarate de méthylglycose polyoxyéthylène 20 OE. De préférence, l'agent tensio-actif hydrophile est le monostéarate de sorbitane polyoxyéthylène 4 OE.

40 L'agent tensio-actif hydrophile présente de préférence un HLB allant de 8 à 12. Selon une variante de réalisation de l'invention, l'agent tensio-actif lipophile et l'agent tensio-actif hydrophile comportent chacun au moins une chaîne grasse saturée ayant plus de 12 atomes de carbone, de préférence allant de 16 à 22 atomes de carbone.

5 Selon une variante de réalisation de l'invention, l'acide gras comporte au moins une chaîne grasse saturée ayant plus de 12 atomes de carbone, de préférence allant de 16 à 22 atomes de carbone. De préférence, l'acide gras est choisi dans le groupe comprenant l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide arachidique et l'acide behénique. Encore plus préférentiellement, l'acide gras est l'acide stéarique.

10 Des exemples d'agents basiques peuvent être la soude, la triéthanolamine, la lysine ou encore l'arginine. De préférence, l'agent basique est la soude. L'agent basique est dissous dans la phase aqueuse en une quantité au moins égale à la quantité nécessaire à la neutralisation de l'acide gras.

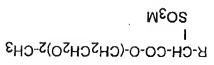
15 Selon un second mode préféré de réalisation de l'invention, les vésicules lipidiques sont du type de celles décrites dans la demande de brevet EN 94-12005 déposée au nom de la Demanderesse. Ainsi, conformément à cette demande, les vésicules lipidiques sont des globules huileux unitairement enrobés d'une couche monomoléculaire ou oligomoléculaire obtenue à partir d'au moins un agent tensio-actif lipophile et d'au moins un agent tensio-actif hydrophile tels que ceux définis ci-dessus et également à partir d'au moins un lipide amphiphile ionique conférant à l'émulsion un pH allant de 5,5 à 7,5.

20 Le est de préférence choisi dans le cadre de la présente invention neutralisés, les lipides amphiphiles et les dérivés alkylsulfoniques.

25 Les lipides anioniques neutralisés sont choisis en particulier parmi :
- les sels alcalins du dicétylphosphate, et en particulier les sels de sodium et de potassium ;
- les sels alcalins du diméthylphosphate, et en particulier les sels de sodium et de potassium ;
- les sels alcalins du cholestérol sulfate, et en particulier le sel de sodium ;
- les sels alcalins du cholestérol phosphate, et en particulier le sel de sodium ;
- les sels monosodiques et disodiques de l'acide N-stéaroyl glutamique, et en particulier le sel de sodium ;
- le sel de sodium de l'acide phosphatidique.

30 Les lipides amphiphiles sont choisis en particulier parmi les phospholipides et notamment la phosphatidyléthanolamine de soja pure.

45 Les dérivés alkylsulfoniques sont avantageusement les composés de formule :



- 5 De préférence, le lipide amphiphile ionique est le sel monosodique de l'acide N-stéaroyl glutamique vendu sous la dénomination commerciale « Acylglutamate HS1 » par Ajinomoto.
- 10 L'embrochage selon le second mode de réalisation de l'invention des globules huileux est obtenu de préférence par l'utilisation d'une quantité totale d'agent tensio-actif hydrophile, d'agent tensio-actif lipophile et de lipide amphiphile ionique comprise entre environ 2% et environ 6% en poids par rapport au poids total de la composition. Encore plus préférentiellement, cette quantité est comprise entre 3% et 4%. Les quantités relatives de tensio-actifs lipophile, hydrophile et de lipide amphiphile ionique varient de préférence dans les fourchettes respectives suivantes : 35-55% / 25-40% / 15-35% en poids par rapport à leur poids total.
- 15 La phase grasse, et en particulier celle des globules huileux embrobés, représente de préférence 5 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition. Encore plus préférentiellement, ce pourcentage est compris entre 10 et 40 %. De préférence, le rapport huile/eau est égal ou inférieur à 1.
- 20 Le rapport pondéral des globules huileux aux éléments constitutifs de l'embrochage est de préférence de 2 à 13 ; encore plus préférentiellement ce rapport est égal à 7 environ.
- 25 Selon l'invention, les pigments d'au moins un oxyde métallique sont de préférence des nanopigments. On entend par nanopigment un pigment dont la taille moyenne des particules élémentaires est choisie de 5 à 100 nm.
- 30 Les pigments peuvent être traités ou non traités en surface et peuvent être choisis parmi les pigments d'oxydes de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zirconium, de zinc ou de cérium.
- 35 Les pigments traités sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électrochimique, mécanochimique et/ou mécanique avec des composés tels que décrits par exemple dans Cosmetics & Toiletries, Février 1990, Vol. 105, p 53-64, tels que des aminoacides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des sélénines, des sels de sodium, potassium, zinc, fer, ou aluminium d'acides gras, des alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), du polyéthylène, des silicoes, des protéines (collagène, élastine) des alicanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétophosphate de sodium.
- 40 Les pigments traités peuvent être plus particulièrement des oxydes de titane traités par :
- la silice et l'alumine tels que les produits « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA » et « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA » de la société TAYCA, et les

- produits « TIOVEIL Fin », « TIOVEIL OP », « TIOVEIL MOTG » et « TIOVEIL IPM » de la société TIOXIDE.
- 5 - l'alumine et le stéarate d'aluminium tels que le produit « MICROTTANIUM DIOXIDE MT 100 T » de la société TAYCA,
- 5 - l'alumine et le laurate d'aluminium tels que le produit « MICROTTANIUM DIOXIDE MT 100 S » de la société TAYCA,
- des oxydes de fer et le stéarate de fer tels que le produit « MICROTTANIUM DIOXIDE MT 100 F » de la société TAYCA,
- la silice, l'alumine et la silicose tels que les produits « MICROTTANIUM DIOXIDE MT 100 SAS », « MICROTTANIUM DIOXIDE MT 600 SAS » et « MICROTTANIUM DIOXIDE MT 500 SAS » de la société TAYCA,
- l'hexaméthaphosphate de sodium tels que le produit « MICROTTANIUM DIOXIDE MT 150 W » de la société TAYCA,
- l'octyltriméthoxysilane tels que le produit « T-805 » de la société DEGussa,
- 15 - l'alumine et l'acide stéarique tels que le produit « UVT-M160 » de la société KEMIRA,
- l'alumine et la glycérine tels que le produit « UVT-M212 » de la société KEMIRA,
- l'alumine et la silicose tels que le produit « UVT-M262 » de la société KEMIRA,
- 20 Les oxydes de titane non traités peuvent par exemple être ceux vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales « MICROTTANIUM DIOXIDE MT 500 B » ou « MICROTTANIUM DIOXIDE MT 600 B ».
- 25 Les oxydes de zinc non traités peuvent par exemple être ceux vendus par la société SUMTOMO sous la dénomination « ULTRA FINE ZINC OXIDE POWDER », par la société PRESPERSE sous la dénomination « FINEX 25 », par la société IKEDA sous la dénomination « MZO-25 » ou par la société SUNSMART sous la dénomination « Z-COTE HP 1 ».
- 30 Les pigments d'oxydes métalliques peuvent être présents dans les compositions selon l'invention dans une proportion allant de 0,5 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 2 à 20%.
- 40 L'invention peut s'appliquer dans tout domaine où l'on souhaite protéger de la lumière naturelle ou artificielle des particules d'oxydes métalliques.
- 45 Les compositions de l'invention, de préférence cosmétiques ou dermatologiques, peuvent être utilisées comme compositions protectrices de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme compositions antioxydantes ou comme produits de maquillage ou de soin. Elles peuvent se présenter sous la forme de crèmes, de laits, ou encore de lotions fluides.

Les compositions selon l'invention peuvent contenir en outre un ou plusieurs composés hydrophiles ou lipophiles cosmétiquement ou dermatologiquement actifs, libres ou encapsulés dans les vésicules.

5 Elles peuvent en particulier contenir une substance grasse ou lipophile choisie parmi les agents antioxydants, anti radicaux libres, hydratants, mélanorégulateurs, accélérateurs de bronzage, dépigmentants, de coloration de la peau, liporégulateurs, aminocissants, anti-acnéiques, antiséborrhéiques, anti-inflammatoires, anti-UV, kératolytiques, anti-bactériens, antifongiques, antitranspirants, déodorants, conditionneurs des cheveux, immunomodulateurs, nourrissants et les huiles essentielles et les parfums.

15 Lorsque les compositions conformes à l'invention sont d'application antisolaire, elles peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres solaires actifs dans l'UVB (absorbent) et/ou l'UVA parmi les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre, les dérivés de tirazine, les dérivés de la benzophénone, les dérivés du dibenzoylméthane, les polymères filtres décrits dans la demande WO-93/04665. D'autres exemples de filtres organiques sont donnés dans la demande de brevet EP-A 0 487 404.

25 Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

30 Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les anti-oxydants hydrophiles, les opacifiants, les émulsifiants, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousses, les agents hydratants, les tensio-actifs, les polymères, les conservateurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

40 Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèses et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les poly- α -oléfinés, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèses connues en soi.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les acides polyacryliques réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la gomme de xanthane, la méthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose ou encore l'hydroxyéthylcellulose.

L'invention consiste également en un procédé de préparation des compositions définies ci-dessus, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

(i) on mélange une phase contenant des pigments à une phase aqueuse, (ii) on affine le mélange obtenu à l'étape (i).

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrent le procédé et les compositions conformes à l'invention, vont maintenant être donnés.

La Demanderesse a effectué des tests comparatifs. Pour cela, quatre émulsions 1, 2, 3 et 4 ont été réalisées, dont les caractéristiques et les formulations en % en poids par rapport au poids total des compositions sont données ci-après :

Emulsion 1:

- le système émulsionnant est classique : il ne forme pas de vésicules lipidiques à coeur huileux,
- l'oxyde de titane est incorporé de façon classique dans la phase grasse avant la formation de l'émulsion.

Phase A :	
30	Mélange mono-stéarate de glycérol / stéarate de PEG (100CE) vendu sous la dénomination commerciale « Arlcel 165 » par ICI
35	Acide stéarique
2,25 %	
0,75 %	
15 %	2,2,4,4,6,6,8 Heptaméthylnonane vendu sous la dénomination commerciale « Arlamol HD » par ICI
40	TiO ₂ vendu sous la dénomination commerciale « MT-100T » par Tayca
10 %	
Phase B :	
45	Glycérol
3 %	
0,1 %	Soude (10%)

5	Phase C:	Hydroxyéthylcellulose PM 1.300.000 vendue sous la dénomination commerciale « Natrosol 250HHR » par Aqualon	0,5 %	
10	Gomme de xanthane vendue sous la dénomination commerciale « Kelcol T » par Kelco		0,4 %	
15	Eau déminéralisée		19 %	qs
20	Mode opératoire:	L'émulsion 1 a été réalisée selon le mode opératoire suivant : on chauffe les phases A et B à 80°C. On verse ensuite la phase B dans la phase A sous agitation avec un appareil Moritz Turbolab 2100 à la vitesse de 3500 tr/min. On laisse le mélange sous agitation quelques minutes. On rajoute ensuite la phase C, toujours sous agitation au Moritz.		
30	Emulsion 2:	- le système émulsionnant, conforme à celui des émulsions de la demande de brevet EP-A-0 641 557, comporte un agent tensio-actif lipophile, un agent tensio-actif hydrophile, un acide gras et un agent basique à l'état dissous dans sa phase aqueuse : le mélange est broyé de façon à obtenir des vésicules lipidiques à cœur huileux, - l'oxyde de titane est incorporé à l'émulsion après la formation des vésicules lipidiques à cœur huileux, et n'est donc pas encapsulé à l'intérieur de ces vésicules.		
40	Phase A:			
45	Distéarate de saccharose		1,35 %	
	Mono-stéarate de sorbitane oxyéthylène (4 OE) vendu sous la dénomination commerciale « Tween 61 » par ICI		0,9 %	
	Acide stéarique		0,75 %	

45 On ajoute ensuite à cette émulsion, sous agitation au Moritz Turbolab 2100 à la vitesse de 3000 t/mn, la phase B contenant le pigment qui aura été de type H/E à base de vésicules lipidiques à cœur huileux.

40 Le mélange est alors introduit dans un homogénéisateur Rannie réglé à la pression de 5 10⁷ Pa pour 3 passages consécutifs. On obtient alors une émulsion d'agitation et de température pendant 15 à 30 minutes.

35 L'émulsion 2 a été réalisée selon le mode opératoire suivant : on chauffe les phases A et C à 80°C. On verse la phase C dans la phase A sous agitation au Moritz Turbolab 2100 à la vitesse de 3500 t/mn. On conserve les conditions

Mode opératoire.

36	Conservateurs	qs
30	Eau déminéralisée	19 %
	Gomme de xanthane vendue sous la dénomination commerciale « Keltrol T » par Kelco	0,4 %
25	Hydroxyéthylcellulose PM 1.300.000 vendue sous la dénomination commerciale « Natrosol 250HHR » par Aqualon	0,5 %

Phase D :

20	Eau déminéralisée	100 %
	Soude (10%)	0,1 %
15	Glycérol	3 %

Phase C :

10	2,2,4,4,6,6,8 Heptaméthylnonane vendu sous la dénomination commerciale « Arlamol HD » par ICI	10 %
	TiO ₂ vendu sous la dénomination commerciale « MT-100T » par Tayca	10 %

Phase B :

5	2,2,4,4,6,6,8 Heptaméthylnonane vendu sous la dénomination commerciale « Arlamol HD » par ICI	5 %
---	---	-----

préalablement dispersé dans l'huile sous agitation avec un appareil Ultra-Turrax. Puis on introduit ce mélange dans un broyeur à billes de type Dynomill KDL réglé pour deux passages consécutifs pour obtenir un broyage plus efficace du pigment.

Enfin, on rajoute à cette émulsion la phase D sous agitation au Moritz Turbolab 2100.

5

10 Emulsion 3 :

- le système émulsionnant est le même que pour l'émulsion 2 ; le mélange est également broyé de façon à obtenir des vésicules lipidiques à cœur huileux.

- l'oxyde de titane est incorporé à la phase grasse avant la formation des vésicules lipidiques à cœur huileux et est donc encapsulé à l'intérieur même de ces vésicules au sein de la phase huileuse interne, conformément à la présente invention.

15

Phase A :

Di-stéarate de saccharose 1,35 %

20

Mono-stéarate de sorbitane oxyéthylène (4 CE) vendu sous la
dénomination commerciale « Tween 61 » par ICI 0,9 %

25

Acide stéarique 0,75 %

2,2',4',6',8' Heptaméthylnonane vendu sous la dénomination
commerciale « Arlamol HD » par ICI 15 %

30

TiO₂ vendu sous la dénomination commerciale
« MT-100T » par Tayca 10 %

35

Phase B :

Glycérol 3 %

Soude (10%) 0,1 %

40

Eau déminéralisée qsp 100 %

45

Phase C :

Hydroxyéthylcellulose PM 1.300.000 vendue sous la
dénomination commerciale « Natrosol 250HHR » par Aqualon 0,5 %

Comme de xanthane vendue sous la dénomination commerciale	
« Keltrol T » par Kelco	
0,4 %	Eau déminéralisée
19 %	Conservateurs
qs	
<i>Mode opératoire :</i>	
10	L'émulsion 3 a été réalisée selon le mode opératoire suivant : on chauffe les phases A et B à 80°C. Puis on verse la phase B dans la phase A sous agitation au Moritz Turbolab 2100 à la vitesse de 3500 tr/min. On laisse le mélange sous agitation pendant 15 à 30 minutes.
15	Le mélange est alors introduit dans un broyeur à billes de type Dymoll KDL, réglé pour deux passages consécutifs : les vésicules lipidiques à cœur huileux sont formées en présence du pigment.
20	On rajoute ensuite à cette émulsion la phase C sous agitation au Moritz Turbolab 2100.
25	Emulsion 4 :
30	- le système émulsionnant, conforme à l'invention, comporte un agent tensio-actif lipophile, un agent tensio-actif hydrophile et un lipide amphiphile : le mélange est broyé de façon à obtenir des vésicules lipidiques à cœur huileux,
35	- l'oxyde de titane est incorporé à la phase grasse avant la formation des vésicules lipidiques à cœur huileux et est donc encapsulé à l'intérieur même de ces vésicules au sein de la phase huileuse interne, conformément à la présente invention.
<i>Phase A :</i>	
40	Mono-stéarate de sorbitane oxyéthylène (4 OE) vendu sous la dénomination commerciale « Tween 61 » par ICI
0,9 %	
45	Sel monosodique de l'acide N-stéaroyl glutamique vendu sous la dénomination commerciale « Acylglutamate HS1 » par Ajinomoto
0,75 %	
2,2,4,4,6,6,8	Heptaméthylnonane vendu sous la dénomination commerciale « Aramol HD » par ICI
15 %	
1,35 %	Di-stéarate de saccharose

5	<i>Phase B :</i>	
	TiO ₂ vendu sous la dénomination commerciale	10 %
	« MT-100T » par Tayca	
10	Glycérol	3 %
	Eau déminéralisée	qsp 100 %
<i>Phase C :</i>		
15	Hydroxyéthylcellulose PM 1.300.000 vendue sous la	
	dénomination commerciale « Natrosol 250HHR » par Aqualon	0,5 %
	Gomme de xanthane vendue sous la dénomination commerciale	
	« Keitrol T » par Kelco	0,4 %
20	Eau déminéralisée	19 %
	Conservateurs	qs
25	<i>Mode opératoire :</i>	
30	L'émulsion 4 a été réalisée selon le même mode opératoire que pour l'émulsion	3.
35	<i>Protocole d'évaluation :</i>	
40	Pour ces quatre émulsions, le photoblanchissement a été évalué selon le protocole	
	suivant : les compositions ont été introduites dans des boîtes en plastique	
	transparentes aux UV (boîtes polystyrène cristal 50x40x6 cm ³) et exposées aux	
	UV (SUNTEST CPS Heraeus) pendant 1h solaire. Les mesures colorimétriques	
	ont été effectuées à l'aide d'un colorimètre Minolta CM1000 : une première	
	mesure a été relevée juste avant l'exposition aux UV (T0) et une deuxième après	
45	une heure d'exposition aux UV (T1h).	

Les résultats sont exprimés dans le système (L, a, b) dans lequel L représente la luminance, a représente l'axe rouge-vert (-a = vert, +a = rouge) et b représente l'axe jaune-bleu (-b = bleu, +b = jaune).

Pour l'évaluation du photoblanchissement, on s'intéresse à la composante b, et plus précisément au Δb défini par $\Delta b = b_{T1H} - b_{T0}$. Plus Δb est positif, plus la protection contre le photoblanchissement est efficace.

10 Résultats :

Les résultats du test de photoblanchissement obtenus avec les quatre émulsions sont décrits dans le tableau suivant (I) ci-dessous :

Tableau (I)

Formule	Caractéristiques	Δb
Emulsion 1	Système émulsionnant classique	- 9
Emulsion 2	Vésicules conformes à EP-A-0 641 557 TiO_2 à l'intérieur des vésicules	- 8
Emulsion 3	Vésicules conformes à EP-A-0 641 557 TiO_2 à l'intérieur des vésicules conformément à l'invention	- 1,2
Emulsion 4	Vésicules conformes à EN 94-12005 TiO_2 à l'intérieur des vésicules conformément à l'invention	0,4

Ces résultats montrent clairement que l'introduction des particules de TiO_2 à l'intérieur des vésicules lipidiques à cœur huileux permet de protéger très

efficacement le pigment du photobleuissement. En effet, les émulsions 3 et 4 conformes à l'invention présentent un photobleuissement très faible par rapport à l'émulsion 1 qui ne forme pas de vésicules lipidiques ou à l'émulsion 2 dont les vésicules lipidiques n'encapsulent pas l'oxyde de titane.

5

On a de nouveau mesuré le Δb de l'émulsion 3 un mois après les premières mesures. On a trouvé : $\Delta b = -0,4$.

10 Ce résultat montre que la photostabilisation des compositions selon l'invention est durable.

15 Emulsions 5 et 6 :

Ces émulsions se distinguent de l'émulsion 3 par la présence d'autres pigments tels que des oxydes de fer jaunes, bruns et noirs à un taux global de 1,9% en poids par rapport au poids total des compositions. Ces autres pigments peuvent être introduits en même temps que l'oxyde de titane et donc être encapsulés (émulsion 5) ou être introduits après la formation des vésicules lipidiques et par conséquent être situés à l'extérieur de ces vésicules (émulsion 6).

20

Ces émulsions constituent des crèmes teintées couvrant les imperfections du visage et protégeant du soleil.

25

RECOMMANDATIONS

1. Composition du type dispersion comprenant (i) des pigments d'au moins un oxyde métallique et (ii) des vésicules formées d'une membrane lipidique entourant une phase liquide, caractérisée par le fait que ces pigments sont encapsulés à l'intérieur desdites vésicules.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que lesdites vésicules sont des globules huileux unitairement pourvus d'un enrobage cristallinque monomellaire ou oligomellaire.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que l'enrobage actif lipophile, d'au moins un agent tensio-actif hydrophile et d'au moins un acide gras, et en ce qu'elle contient un agent basique à l'état dissous dans une phase aqueuse.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que l'acide gras comporte au moins une chaîne grasse saturée ayant plus de 12 atomes de carbone, de préférence de 16 à 22 atomes de carbone.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisée par le fait que l'acide gras est l'acide stéarique.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que l'agent basique est choisi dans le groupe comprenant la soude, la triéthanolamine, la lysine et l'arginine.
7. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que l'enrobage monomellaire ou oligomellaire est obtenu à partir d'au moins un agent tensio-actif lipophile, d'au moins un agent tensio-actif hydrophile et d'au moins un lipide amphiphile ionique conférant à la composition un pH allant de 5,5 à 7,5.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le lipide amphiphile ionique est choisi dans le groupe comprenant les lipides anioniques neutralisés, les lipides amphotères et les dérivés alkylsulfoniques.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le lipide amphiphile ionique est le sel monosodique de l'acide N-stéaroyl glutamique.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif lipophile et l'agent tensio-actif hydrophile comportent chacun au moins une chaîne grasse saturée ayant plus de 12 atomes de carbone, de préférence de 16 à 22 atomes de carbone.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 10, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif lipophile présente un HLB (balance hydrophile-lipophile) allant de 2 à 5.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 11, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif lipophile est le distéarate de saccharose.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 12, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif hydrophile présente un HLB allant de 8 à 12.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 13, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif hydrophile est le monostéarate de sorbitane polyoxyéthylène 4 OE.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 14, caractérisée par le fait que les globules huileux enrobés représentent de préférence de 10 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les pigments sont des nanopigments d'oxydes métalliques.
17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les nanopigments sont constitués de particules primaires dont la taille moyenne est choisie de 5 à 100 nm.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les pigments sont des pigments d'oxydes de titane, de fer, de zinc, de zirconium, ou de cérium.
19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les pigments sont enrobés par de l'alumine et/ou du stéarate d'aluminium.
20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les pigments sont de préférence des nanopigments d'oxyde de titane enrobés d'alumine et de stéarate d'aluminium.
21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un ou plusieurs composés hydrophiles ou lipophiles cosmétiquement ou dermatologiquement actifs, libres ou encapsulés dans des vésicules.
22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre une substance grasse ou lipophile choisie parmi les agents antioxydants, anti-radicaux libres, hydratants, mélanorégulateurs, accélérateurs de bronzage, dépigmentants, de coloration de la peau, liporégulateurs, amincissants, anti-acnéiques, antiseborrhéiques, anti-

vieillessement, anti-rides, anti-UV, kératolytiques, anti-inflammatoires, raffaichissants, cicatrisants, protecteurs vasculaires, antibactériens, antifongiques, antitranstirants, déodorants, conditionneurs des cheveux, immunomodulateurs, nourrissants et les huiles essentielles et les parfums.

23. Procédé de préparation des compositions définies à l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :
 (i) on mélange une phase contenant des pigments à une phase aqueuse, (ii) on affine le mélange obtenu à l'issue de l'étape (i).

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que les pigments sont choisis parmi les nanopigments d'oxydes métalliques.
 25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé par le fait que les nanopigments d'oxydes métalliques sont choisis parmi les nanopigments d'oxydes de titane, de zinc ou de cérium.

26. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 comme, ou pour la fabrication de, compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux.

27. Procédé de protection des pigments contre l'exposition à la lumière consistant à encapsuler ces pigments à l'intérieur de vésicules formées d'une membrane lipidique entourant une phase liquide.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

Établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2735361
N° d'enregistrement
national

FA 51513

FR 9507001

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Critères du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications couvertes de la demande	examinées
-----------	---	--	-----------

D, X EP-A-0 641 557 (L'OREAL)

* le document en entier *

JOURNAL OF DISPERSION SCIENCE AND

TECHNOLOGY,
vol. 5, no. 2, 1984,
page 119-141 XP002001807T. SUZUKI: "secondary droplet emulsion:
mechanism and effects of liquid crystal
formation in o/w emulsion"

* le document en entier *

FR-A-2 633 515 (CLARINS)

* le document en entier *

1-27

1-27

21-27,

11-15,

1-6,

DOMAINES TECHNIQUES
RECHERCHES (art. 4)

A61K

Date d'achèvement de la recherche
26 Avr-11 1996

Examinateur

Sierra Gonzalez, M

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

- T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt ou qui a une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
A : pertinent à l'encontre d'un motif sans revendication ou antérieur plus technologique général
Q : divergence non-brevet
F : document intermédiaire
X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie